

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097845 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 36/04, 4/06, 8/00, C08L 15/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004810
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 17 日 (17.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2004-111231 2004 年 4 月 5 日 (05.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 英寿
(SUZUKI, Eiju) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川
東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター
内 Tokyo (JP). 小澤 洋一 (OZAWA, Yoichi) [JP/JP]; 〒
1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社
ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディ
ング 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, POLYMERIZATION INITIATOR, PROCESSES FOR PRODUCING
THESE, AND RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体、重合開始剤及びそれらの製造方法、並びにゴム組成物

(57) Abstract: A novel polymerization initiator which can introduce an active amino proton into a polymerization initiation end without being deprived of its polymerization activity; and a novel modified conjugated diene polymer which has excellent interaction with a filler and can give a rubber composition reduced in heat build-up. The polymerization initiator is a diamine compound in which one of the amino groups has been protected by a silylating agent and the active proton of the other amino group has been replaced with an alkali metal or alkaline earth metal. The modified conjugated diene polymer, which can be produced with the polymerization initiator, is a homopolymer of a conjugated diene compound or a copolymer of a conjugated diene compound with an aromatic vinyl compound and has a residue derived from a diamine compound at the polymerization initiation end.

(57) 要約: 本発明は、重合活性を失うことなく、重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる新規重合開始剤、並びに、充填剤との相互作用に優れ、ゴム組成物の低発熱性を改善できる新規変性共役ジエン系重合体に関し、特に、ジアミン化合物の一方のアミノ基がシリル化剤で保護され、もう一方のアミノ基の活性プロトンがアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属で置換されてなる重合開始剤、並びに、該重合開始剤を用いて製造することができ、共役ジエン化合物の単独重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、重合開始末端にジアミン化合物に由来する残基を有する変性共役ジエン系重合体に関するものである。

WO 2005/097845 A1

明 細 書

変性共役ジエン系重合体、重合開始剤及びそれらの製造方法、並びに
ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、該製造方法に用いる重合開始剤及びその製造方法、並びに上記変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物に関し、特に充填剤との相互作用が優れており、ゴム組成物の低発熱性を改善できる新規変性共役ジエン系重合体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりに伴い、自動車の低燃費化に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減が求められている。従来、タイヤの転がり抵抗を減少させる手法として、タイヤ構造を最適化する手法も検討されてきたが、タイヤに適用するゴム組成物としてより発熱性の低いゴム組成物を用いることが、現在最も一般的な手法として行われている。

[0003] ここで、発熱性の低いゴム組成物を得るには、ゴム組成物中の充填剤の分散性を高めるのが有効であり、重合活性末端を有する共役ジエン系重合体の該重合活性部位に充填剤と相互作用可能な官能基を導入してなる変性共役ジエン系重合体をゴム組成物のゴム成分として用いるのが、極めて有効である。

[0004] また、充填剤としてカーボンブラックに加えて、シリカ等の無機充填剤を併用することで、ゴム組成物の湿潤路面での性能を大きく改善できることが知られている。そのため、昨今、ゴム組成物中のシリカの配合量が増加しており、カーボンブラックのみならず、シリカ等の無機充填剤に対しても高い相互作用を示す変性共役ジエン系重合体が求められている。

[0005] かかる変性共役ジエン系重合体として、変性開始剤と末端変性剤とを用いて製造した両末端変性重合体が挙げられる。しかしながら、該両末端変性重合体においては、重合活性末端を利用して官能基を導入する末端変性技術に比べて、官能基を重合開始末端に導入するための変性開始技術の技術難度が高いという問題がある。

そのため、既存の変性開始剤には、分子設計の点で限界があり、所望の性能を満たすものは稀であった。また、とりわけ、シリカに対して十分な性能を発揮する変性開始剤は、皆無であるのが現状である。

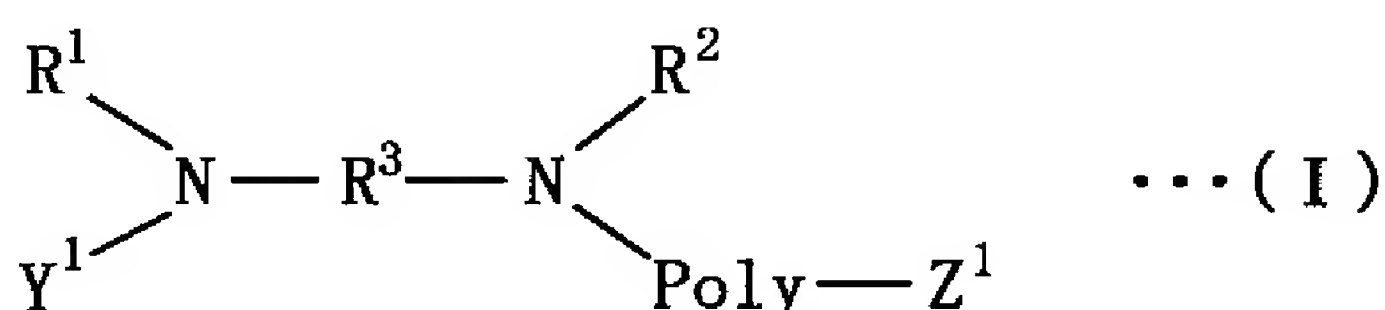
- [0006] 例えば、有機スズリチウムを開始剤として用いる技術が知られているが、該技術で得た変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックを用いた場合は、優れた効果が見られるが、充填剤としてシリカを用いた場合は、効果があまり大きくない。
- [0007] また、ジアルキルアミン化合物やジアルキルアミノ置換スチレン化合物に有機アルカリ金属化合物を作用させて得られる開始剤を用いる技術も知られているが、該技術で得た変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物は、充填剤としてシリカを用いた場合は、多少効果を示すものの、充填剤としてカーボンブラックを用いた場合は、上記有機スズリチウムを開始剤として得られる変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物に及ばない。
- [0008] 更に、エーテル化合物を使用する手法もあるが、カーボンブラック及びシリカのいずれに対しても十分に高い相互作用は望めない。
- [0009] 一方、1,3-ジメチルイミダゾリジノンやアミノアルコキシシラン等の末端変性剤に関する技術を通して、末端に活性アミノプロトンをもつ1級又は2級アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体が、カーボンブラック及びシリカの双方に対して優れた相互作用を示すことが知られている(特公平6-18801号公報参照)。
- [0010] また、重合開始末端に官能基を導入する技術として、ピペリジンの2級アミノプロトンをリチウム化して重合反応に用いる手法が知られているが、この手法では、2級アミノプロトンが重合活性点として変換されてしまうため、得られる重合体中に活性アミノプロトンは存在しない(特開平6-211915号公報、特開平8-225604号公報及び特開平8-231658号公報参照)。一方、ピペラジン等のジアミン系化合物の単純なりチウム化では、高次の会合体が形成され、不溶性の固体を生じるのみであり、重合活性を示さない。従って、従来、重合活性を失うことなく、重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる変性開始剤は、知られていなかった。

発明の開示

[0011] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、重合活性を失うことなく、重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる新規重合開始剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる重合開始剤を用いて製造された、充填剤との相互作用に優れ、且つゴム組成物の低発熱性を改善できる新規変性共役ジエン系重合体を提供することにある。更に、本発明のその他の目的は、上記変性共役ジエン系重合体及び重合開始剤の製造方法を提供することにある。また更に、本発明のその他の目的は、上記変性共役ジエン系重合体含む、低発熱性に優れたゴム組成物を提供することにある。

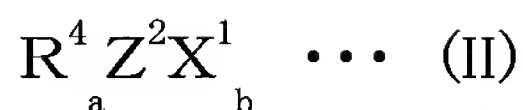
[0012] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、活性アミノプロトンを有するアミノ基を分子中に2つ有するジアミン化合物の一方のアミンを、シリル化剤で保護した後に、有機リチウム化合物等を加えて重合開始剤とし、該重合開始剤を用いることで、重合活性を失うことなく、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合でき、更に重合体の重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 即ち、本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、下記式(I)：



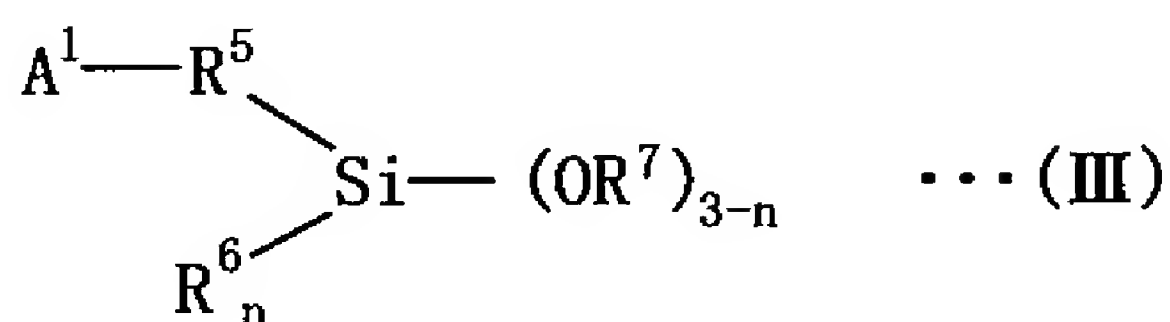
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基、置換シリル基又は水素原子であり； R^3 は、炭素数1〜12のアルキレン基又はアリーレン基であるが、活性プロトンをもたない限り、ヘテロ原子を含んでもよく； Y^1 は、置換シリル基又は水素原子であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^1 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく；Polyは、共役ジエン化合物の単独重合体部分、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体部分であり； Z^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又はこれらがカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基、或いは水素である)で表されることを特徴とする。ここで、上記式(I)において、 R^2 は、炭素数1〜20のアルキル基又はアリール基であるのが好ましい。

- [0014] 本発明の変性共役ジエン系重合体の好適例においては、前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエン又はイソプレンであり、前記芳香族ビニル化合物がスチレンである。なお、本発明の変性共役ジエン系重合体は、前記共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるのが好ましい。
- [0015] 本発明の変性共役ジエン系重合体は、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C)が10〜150であるのが好ましい。
- [0016] 本発明の変性共役ジエン系重合体は、上記式(I)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である変性共役ジエン系重合体をカルバニオン反応性化合物で変性してなるのが好ましく、この場合、上記式(I)中の Z^1 は、カルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基である。ここで、前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物としては、カルバニオン反応部位として $C=X$ (ここで、 X はO、S又はCである) 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物、並びに、ケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物が好ましい。
- [0017] 前記カルバニオン反応部位として $C=X$ 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物としては、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、4-ピリジルアミド、4-ピリジル-エチレンオキシド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、 ϵ -カプロラクタム、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、フェニルイソシアネート、フェニルチオイソシアネート及びジイソシアナートジフェニルメタンが好ましく、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ビニルピリジン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが更に好ましい。
- [0018] また、前記変性に用いるケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物としては、下記式(II):

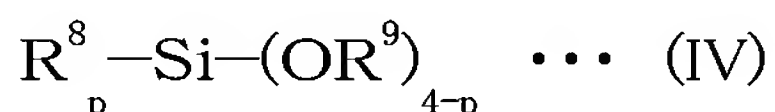


(式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基からなる群から選択され; Z^2 は、スズ又はケイ素であり; X^1 は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり; a は0～3の整数で、 b は1～4の整数で、但し、 $a+b=4$ である)で表されるカップリング剤が好ましい。

[0019] 更に、前記変性に用いるケイ素原子含有化合物としては、下記式(III):



[式中、 A^1 は(チオ)エポキシ、(チオ)イソシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、炭酸ジヒドロカルビルエステル、環状三級アミン、非環状三級アミン、ニトリル、ピリジン、スルフィド、マルチスルフィド、アミンのアルカリ金属化物、アミンのアルカリ土類金属化物、シラザン及びジシラザンの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で; R^5 は単結合又は二価の不活性炭化水素基で; R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で; n は0～2の整数であり; OR^7 が複数ある場合、複数の OR^7 はたがいに同一でも異なってもよく;また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない]で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮合物、並びに、下記式(IV):

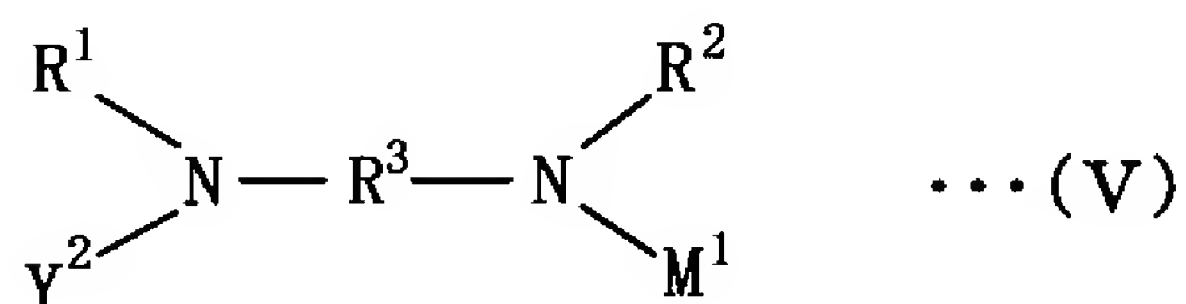


(式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり; p は0～2の整数であり; OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 はたがいに同一でも異なってもよく;また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮物も好ましい。

[0020] 本発明の変性共役ジエン系重合体としては、上記式(I)中の Y^1 が水素原子である変

性共役ジエン系重合体を、イソシアネート基を有する化合物及びその縮合物の少なくとも一種で更に変性してなる変性共役ジエン系重合体も好ましい。

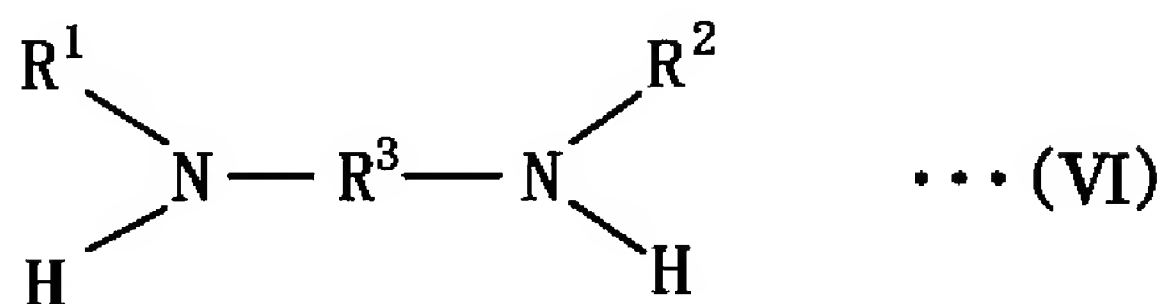
[0021] また、本発明の重合開始剤は、下記式(V)：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記と同義であり； Y^2 は、置換シリル基であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく； M^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である)で表されることを特徴とする。

[0022] また、本発明の重合開始剤の製造方法においては、一般に知られているシリル化条件を用いることができ、即ち、本発明の重合開始剤の製造方法は、

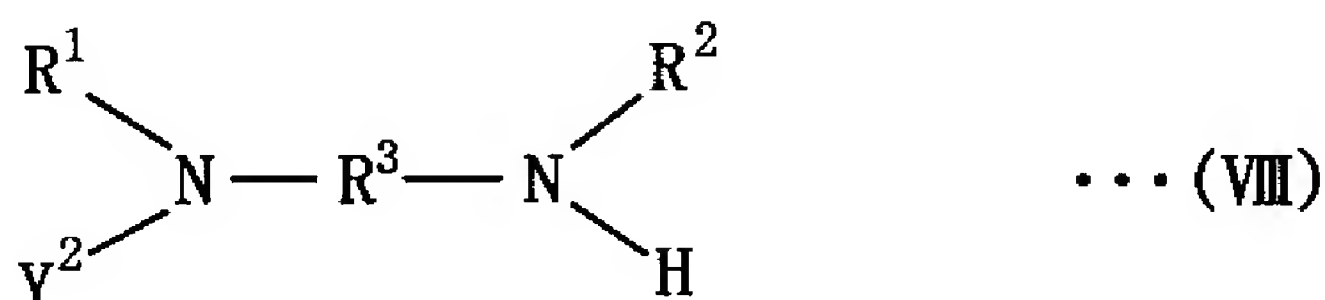
(i)下記式(VI)：



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基、又は水素原子であり； R^3 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい)で表されるジアミン化合物に、好ましくは、下記式(VII)：



(式中、 Y^2 は、上記と同義であり； X^2 は、ハロゲン原子、炭素数1〜20のチオアルキル基、シアノ基及びトリフルオロメチルスルホニル基からなる群から選択される1つであり、更に好ましくは、ハロゲン原子である)で表されるシリル化合物を加えて、下記式(VIII)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させることを特徴とする。なお、上記式(V)の重合開始剤を生成する際には、上記式(VIII)のシリル化ジアミン化合物を適切な手法で精製した後に用いても、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物の反応粗製物溶液のまま用いてもよい。

[0023] また、本発明の変性共役ジエン系重合体の第1の製造方法は、

(i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、

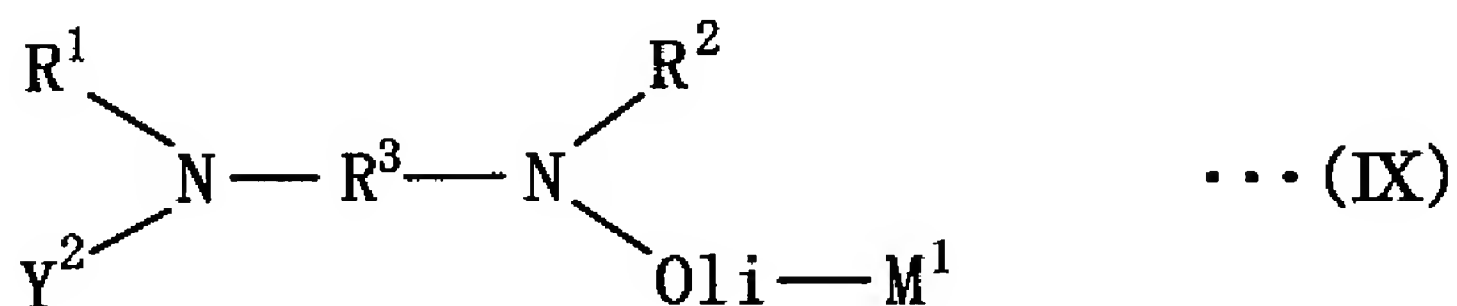
(iii)該重合開始剤を用い、共役ジエン化合物を、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合することを特徴とする。なお、上記式(V)の重合開始剤を生成する際には、上記式(VIII)のシリル化ジアミン化合物を適切な手法で精製した後に用いても、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物の反応粗製物溶液のまま用いてもよい。

[0024] 本発明の変性共役ジエン系重合体の第2の製造方法は、

(i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、

(iii)該重合開始剤を、共役ジエン化合物を含む溶液に加えて下記式(IX):



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y^2 及び M^1 は、上記と同義であり; R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく;Oliは、3〜300個の共役ジエン化合物

が重合してなるオリゴマー又はポリマー部分である)で表される低分子量重合体を生成させ、

(iv)該低分子量重合体を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加えることを特徴とする。なお、上記式(V)の重合開始剤を生成する際には、上記式(VIII)のシリル化ジアミン化合物を適切な手法で精製した後に用いても、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物の反応粗製物溶液のまま用いてもよい。

[0025] 本発明の変性共役ジエン系重合体の第3の製造方法は、

(i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加え、

(iii)該溶液に更に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えることを特徴とする。

[0026] 更に、本発明のゴム組成物は、上記変性共役ジエン系重合体をゴム成分として含むことを特徴とする。

[0027] 本発明のゴム組成物の好適例においては、前記変性共役ジエン系重合体の含有率がゴム成分中10質量%以上である。

[0028] また、本発明のゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。

[0029] 本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラック及び／又は無機充填剤を合計10〜100質量部配合してなるのが好ましい。ここで、該ゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して、前記無機充填剤としてシリカを10〜100質量部配合してなるのが更に好ましい。

[0030] 本発明によれば、活性アミノプロトンを有するアミノ基を分子中に2つ有するジアミン化合物の一方のアミンを、シリル化剤で保護した後に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて生成させた、重合活性を失うことなく、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合でき、更に重合体の重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる新規重合開始剤を提供できる。また、かかる重合

開始剤を用いて製造した、重合体の重合開始末端に活性アミノプロトンを有し得る新規変性共役ジエン系重合体を提供できる。また、上記重合開始剤及び変性共役ジエン系重合体の製造方法、並びに上記変性共役ジエン系重合体が含まれる、低発熱性に優れたゴム組成物を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0031] <変性共役ジエン系重合体>

以下に、本発明の変性共役ジエン系重合体を詳細に説明する。本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、上記式(I)で表されることを特徴とする。式(I)の変性共役ジエン系重合体は、分子中に窒素原子を少なくとも2つ有し、充填剤との相互作用に優れ、該変性共役ジエン系重合体をゴム組成物のゴム成分として用いることで、ゴム組成物の低発熱性を改善でき、該ゴム組成物をタイヤに用いることで、タイヤの転がり抵抗を低減することができる。また、式(I)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である変性共役ジエン系重合体は、カルバニオン反応性化合物として変性剤を用いることで、該変性剤で変性することで、両末端変性変性共役ジエン系重合体となる。該両末端変性変性共役ジエン系重合体は、重合開始末端に加えて、重合活性末端も変性されているため、充填剤との相互作用に更に優れる。更に、式(I)中の Y^1 が水素原子である変性共役ジエン系重合体は、分子中に活性アミノプロトンを有するため、カーボンブラック及びシリカの双方に対して特に優れた相互作用を示す。

[0032] 式(I)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基、置換シリル基又は水素原子であり、炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基であるのが好ましい。上記アルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

更に、上記置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等のトリアルキルシリル基の他、トリフェニルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等が好ましい。上記 R^1 及び R^2 は、それぞれ同一でも、異なってもよい。

[0033] 式(I)において、 R^3 は、炭素数1〜12のアルキレン基又はアリーレン基であるが、活性プロトンを含む限り、ヘテロ原子を含んでもよい。上記アルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。また、上記アリーレン基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。なお、上記ヘテロ原子としては、O、S、P等が挙げられる。

[0034] 式(I)において、 Y^1 は、置換シリル基又は水素原子である。該置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基等のトリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。式(I)中の Y^1 が水素原子の場合、式(I)の変性共役ジエン系重合体は、重合開始末端に活性アミノプロトンを含む、カーボンブラック及びシリカとの相互作用に優れる。

[0035] 式(I)において、上記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^1 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。また、式(I)において、Polyは、共役ジエン化合物の単独重合体部分、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体部分である。

[0036] 式(I)において、 Z^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又はこれらがカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基、或いは水素である。ここで、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。また、カルバニオン反応性化合物としては、重合反応停止剤や変性剤等が挙げられる。ここで、重合反応停止剤としては、水やアルコール化合物類等の活性プロトンを含む化合物が好ましく、この場合、生成する残基は、水素原子となる。一方、カルバニオン反応性化合物として変性剤を用いる

場合については、後述する。

[0037] 本発明の変性共役ジエン系重合体は、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C)が10～150であるのが好ましい。変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C)が10未満では、該変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の破壊特性等の力学特性が不十分となり、150を超えると、該変性共役ジエン系重合体と充填剤等の各種配合剤とを混練する際の作業性が著しく悪化する。

[0038] また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量(Mn)が50,000～500,000であるのが好ましい。変性共役ジエン系重合体の数平均分子量が50,000未満では、変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の加硫後の破壊特性や耐摩耗性が低下し、500,000を超えると、変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の作業性が悪化して、混練りが困難となる。

[0039] <重合開始剤>

上記変性共役ジエン系重合体の製造に好適な本発明の重合開始剤は、上記式(V)で表される。上述のように、重合開始末端に官能基を導入する技術としては、ピペリジンの2級アミノプロトンをリチウム化して重合反応に用いる手法が知られているが、この手法では、2級アミノプロトンが重合活性点として変換されてしまうため、得られる重合体中に活性アミノプロトンは存在しない。一方、ピペラジン等のジアミン系化合物を単純にリチウム化して用いても、高次の会合体が形成され、不溶性の固体を生じるのみであり、重合活性を示さない。これに対して、本発明の重合開始剤においては、開始剤同士の会合体の形成を阻害すると共に、分子の極性の低下に伴う炭化水素溶媒への溶解性の向上を目的として、ジアミン系化合物の一方の活性アミノプロトンを有するアミノ基にシリル化剤を作用させて、該活性アミノ基を保護し、その後、他方の活性アミノプロトンを適切な有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物で処理するため、十分な重合活性を発現させることができる。また、該重合開始剤を用いて製造した重合体中には、Si-N結合が存在するが、重合停止後に速やかに加水分解されるため、容易に活性アミノ基として再生することが可能であり、活性アミノ基を重合開始末端側に有する目的の変性共役ジエン系重合体を容易に得ることができる。

[0040] 式(V)の重合開始剤において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)中の R^1 、 R^2 及び R^3 と同じである。また、 Y^2 は、置換シリル基であり、該置換シリル基は、式(I)中の Y^1 で述べた置換シリル基と同じであり、一方、 M^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属であり、該アルカリ金属及びアルカリ土類金属は、式(I)中の Z^1 で述べたアルカリ金属及びアルカリ土類金属と同じである。更に、式(V)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0041] <重合開始剤の製造方法>

上記重合開始剤の製造方法としては、(第1工程)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に、上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、(第2工程)該シリル化ジアミン化合物に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させる方法が好ましい。但し、上記重合開始剤は、重合反応系中で生成させてもよい。

[0042] 式(VI)のジアミン化合物において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基、又は水素原子であり、 R^3 は、式(I)で述べたのと同じであり、該 R^1 、 R^2 及び R^3 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。なお、式(VI)の R^1 及び R^2 における炭素数1〜20のアルキル基及びアリール基は、式(I)で述べたのと同じである。ここで、式(VI)のジアミン化合物として、具体的には、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジメチル-1,7-ジアミノヘプタン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピペラジン、1,2-ビス(4-ピペリジル)エタン、1,3-ビス(4-ピペリジル)プロパン、1,4-ビス(4-ピペリジル)ブタン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,4-ジアミノペンタン、1,4-ジアミノヘキサン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N-プロピルエチレンジアミン、N-ブチルエチレンジアミン、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、N-エチル-1,3-プロパンジアミン、N-プロピル-1,3-プロパンジアミン、N-イソプロピル-1,3-プロパンジアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン等が挙げられる。

[0043] 上記式(VII)のシリル化合物は、上記ジアミン化合物の一方の活性アミノ基を保護するためのシリル化剤であり、式(VII)中の Y^2 は、式(V)の Y^2 と同じであり、式(VII)中の X^2 は、ハロゲン原子、炭素数1〜20のチオアルキル基($-SR$: R はアルキル基)、シアノ基($-C\equiv N$)及びトリフルオロメチルスルホニル基($-OSO_2CF_3$)からなる群から選択される1つで、好ましくはハロゲン原子であり、該ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、これらの中でも、塩素原子が好ましい。なお、式(VII)のシリル化合物として、具体的には、クロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロメチルジエチルシラン、クロロジメチルエチルシラン、クロロトリイソプロピルシラン、クロロジメチルイソプロピルシラン、ジエチルイソプロピルシリルクロライド、*t*-ブチルジメチルシリルクロライド等のクロロトリアルキルシラン、及び1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン、クロロトリフェニルシラン、*t*-ブチルジフェニルシリルクロライドが好ましく、これらの中でも、クロロトリメチルシランが特に好ましい。

[0044] また、有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物は、上記アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機金属化合物であり、それらの中でも、有機リチウム化合物が好ましい。該有機リチウム化合物としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム等が挙げられ、これらの中でも、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム等のアルキルリチウムが好ましく、*n*-ブチルリチウムが特に好ましい。

[0045] 上記重合開始剤の製造方法の第1工程では、上記式(VI)のジアミン化合物に、上記式(VII)のシリル化合物を加えることで、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物が生成する。式(VIII)中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)で述べたのと同じであり、また、式(VIII)中の Y^2 は、式(V)の Y^2 と同じであり、これら R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで、式(VI)のジアミン化合物に含まれる活性アミノプロトン1molに対して、式(VII)のシリル化合物を1.0mol以上使用するのが好ましい。また、第1工程は、式(VI)のジアミン化合物のシリル化反応を促進するために、上記有機ア

ルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物の存在下で行ってもよく、この場合、式(VI)のジアミン化合物に含まれる活性アミノプロトン1molに対して、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を1.0mol以上使用するのが好ましい。

[0046] 次に、第2工程で、上記式(VIII)のシリル化ジアミン化合物に、上記有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される本発明の重合開始剤を生成させる。なお、第1工程で有機アルカリ金属化合物又は有機アルカリ土類金属化合物を用いた場合、第2工程で用いる有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物は、第1工程で用いたものと同じであっても、異なってもよい。ここで、第2工程では、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物1molに対して、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を1.0mol以上使用するのが好ましい。

[0047] 上記重合開始剤の調製は、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましく、室温で実施するのが更に好ましい。また、上記重合開始剤の調製は、溶媒中で行うのが好ましく、該溶媒としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が挙げられる。

[0048] <変性共役ジエン系重合体の製造方法>

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法としては、上記重合開始剤を予備調製して用いる第1の製造方法と、予備調製した上記重合開始剤に共役ジエン化合物を少量加えて少量重合した後に用いる第2の製造方法と、重合開始剤を重合系(in situ)で調製して使用する第3の製造方法が挙げられる。なお、上記重合開始剤の使用量は、単量体100g当り0.2～20mmolの範囲が好ましい。

[0049] 第2の製造方法においては、上記のようにして調製した重合開始剤を共役ジエン化合物を含む溶液に加えて、上記式(IX)で表され、一方の末端が重合開始剤に由来するジアミン化合物の残基であり、もう一方の末端が重合活性末端である低分子量重合体を生成させ、該低分子量重合体を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加えて、変性共役ジエン系重合

体を得る。ここで、重合開始剤を共役ジエン化合物を含む溶液に加えて、式(IX)の低分子量重合体を生成させ、重合開始剤として該低分子量重合体を用いた場合、重合開始剤の重合溶媒への溶解性を向上させることができる。なお、式(IX)中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)で述べたのと同じであり、また、式(IX)中の Y^2 は、式(V)の Y^2 と同じであり、これら R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。また、式(IX)中の M^1 は、式(V)の M^1 と同じである。また、式(IX)中のOliは、3〜300個の共役ジエン化合物が重合してなるオリゴマー又はポリマー部分であり、式(I)中のPolyよりも、分子量が小さく、開始剤の重合溶媒への溶解性を向上させる機能を果たす。

[0050] 第3の製造方法においては、上記のようにして調製した式(VIII)のシリル化ジアミン化合物を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加え、更に該溶液に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、本発明の変性共役ジエン系重合体を得る。なお、シリル化ジアミン化合物の調製に有機アルカリ金属化合物又は有機アルカリ土類金属化合物を用いた場合、重合反応系に添加する有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物は、シリル化ジアミン化合物の調製に用いたものと同一でも異なってもよい。

[0051] なお、これら変性共役ジエン系重合体の製造に用いる式(VI)のジアミン化合物、式(VII)のシリル化合物、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物、有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物については、重合開始剤の製造で述べた通りである。

[0052] 上記変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるため、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法に用いる単量体としては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物が挙げられる。ここで、単量体としての共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。これら共役ジエン化合物は

、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、単量体としての上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン及び2,4,6-トリメチルスチレン等が挙げられ、これらの中でもスチレンが好ましい。これら芳香族ビニル化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上述した本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるのが好ましく、スチレン-ブタジエン共重合体であるのが更に好ましい。

[0053] 上記変性共役ジエン系重合体は、溶液重合、気相重合、バルク重合のいずれで製造してもよいが、溶液重合で製造するのが好ましい。変性共役ジエン系重合体を溶液重合で製造する場合、例えば、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、共役ジエン化合物単独で、又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との混合物を重合させることで、変性共役ジエン系重合体を得られる。ここで、重合反応に不活性な炭化水素溶媒としては、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられ、これらの中でも、シクロヘキサンが好ましい。これら溶媒は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0054] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造は、ランダムマイザーの存在下で実施してもよい。該ランダムマイザーは、生成する重合体のマイクロ構造を制御することができ、例えば、単量体としてブタジエンを用いた重合体のブタジエン単位の1,2-結合含量を制御したり、単量体としてスチレンとブタジエンを用いた共重合体のブタジエン単位とスチレン単位とをランダム化する等の作用を有する。上記ランダムマイザーは、任意の段階で添加することができる。該ランダムマイザーとしては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジテトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン、カリウム-*t*-アミレート、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-アミレート等が挙げられ

る。これらランダムマイザーの使用量は、重合開始剤1molに対して0.01〜100molの範囲が好ましい。

[0055] 上記変性共役ジエン系重合体を溶液重合で製造する場合、溶液中の上記単量体の濃度は、5〜50質量%の範囲が好ましく、10〜30質量%の範囲が更に好ましい。なお、単量体として、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を併用する場合、単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含有率は、3〜50質量%の範囲が好ましく、4〜45質量%の範囲が更に好ましい。また、重合形式は特に限定されず、回分式でも連続式でもよい。

[0056] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法における重合温度は、0〜150℃の範囲が好ましく、20〜130℃の範囲が更に好ましい。また、重合は、発生圧力下で実施できるが、通常は、使用する単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力下で行うのが好ましい。ここで、重合反応を発生圧力より高い圧力下で実施する場合、反応系を不活性ガスで加圧するのが好ましい。また、重合に使用する単量体、重合開始剤、溶媒等の原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を予め除去したものをを用いるのが好ましい。

[0057] <変性剤による変性>

上記重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合することで、重合開始末端にジアミン化合物に由来する官能基を有し、もう一方の末端が重合活性末端であるリビングポリマー、即ち、式(I)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である重合体を得られる。ここで、該重合活性末端を重合停止剤で失活させてもよいが、変性剤で変性することで、両末端変性共役ジエン系重合体を得られる。変性剤としては、カルバニオン反応性化合物を用いることができ、この場合、式(I)中の Z^1 がカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基である重合体を得られる。

[0058] 上記重合活性末端の変性に用いるカルバニオン反応性化合物としては、カルバニオン反応部位として $C=X$ 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物、並びに、ケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物等が挙げられる。ここで、上記 $C=X$ 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物

としては、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、4-ピリジルアミド、4-ピリジルーエチレンオキシド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルー ϵ -カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、フェニルイソシアネート、フェニルチオイソシアネート及びジイソシアナートジフェニルメタン等が挙げられ、これらの中でも、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ビニルピリジン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

[0059] また、変性剤としての上記ケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物としては、上記式(II)で表されるカップリング剤が好ましい。式(II)のカップリング剤で変性した共役ジエン系重合体は、少なくとも一種のスズ-炭素結合又はケイ素-炭素結合を有する。式(II)において、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1-20のアルキル基、炭素数3-20のシクロアルキル基、炭素数6-20のアリール基又は炭素数7-20のアラルキル基であり、該 R^4 として、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、ネオフィル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。また、 Z^2 は、スズ又はケイ素であり、 X^1 は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり、aは0-3の整数で、bは1-4の整数であり、但し、 $a+b=4$ である。式(II)のカップリング剤としては、四塩化スズ、 R^4_3SnCl 、 $R^4_2SnCl_2$ 、 R^4_3SnCl 等が好ましく、四塩化スズが特に好ましい。

[0060] また、変性剤としての上記ケイ素原子含有化合物としては、上記式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物、上記式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びそれらの部分縮物も好ましい。

[0061] 式(III)において、 A^1 における官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを包含し、(チオ)カルボン酸エステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カル

ボン酸エステルを包含し、非環状三級アミンは、N,N-二置換アニリン等のN,N-二置換芳香族アミンを包含し、また環状三級アミンは、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。また、(チオ)カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Zn等を挙げることができる。更に、A¹における官能基は、アミンのアルカリ金属化物、アミンのアルカリ土類金属化物、シラザン及びジシラザン等であってもよい。

[0062] R⁵のうちの二価の不活性炭化水素基としては、炭素数1〜20のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

[0063] また、R⁶及びR⁷としては、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数2〜18のアルケニル基、炭素数6〜18のアリール基、炭素数7〜18のアラルキル基等が挙げられる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0064] 式(III)において、nは0〜2の整数であるが、0が好ましく、また、この分子中には活性プロトン及びオニウム塩を有しないことが必要である。

[0065] 式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば(チオ)エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシ

シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを挙げることができるが、これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

[0066] また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等を挙げることができるが、これらの中でも、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが特に好ましい。

[0067] 更に、イミン(アミジン)基含有化合物としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールが好ましい。

[0068] また更に、カルボン酸エステル基含有化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランが好

ましい。

[0069] また、イソシアネート基含有化合物としては、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0070] 更に、カルボン酸無水物含有化合物としては、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、これらの中でも、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。

[0071] また、環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシラン、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン等が挙げられ、これらの中でも、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン及び(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シランが好ましい。

[0072] 更に、非環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン等が挙げられ、これらの中でも、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン及び3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シランが好ましい。

- [0073] また更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、2-シアノエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0074] 上記式(III)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物も用いることができる。
- [0075] 式(IV)において、 R^8 及び R^9 については、それぞれ上記式(III)における R^6 及び R^7 について説明したとおりである。
- [0076] 式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、テトラエトキシシランが特に好ましい。
- [0077] 式(IV)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物を用いることもできる。
- [0078] 上記変性剤による重合活性末端の変性反応は、溶液反応で行うのが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。
- [0079] また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、重合開始側の活性アミノ基を用いて、イソシアネート基を有する化合物及びその縮合物からなる群から選択される少なくとも

も一種のイソシアネート化合物で更に変性してもよい。該イソシアネート化合物による重合開始末端の変性反応は、溶液反応で行うのが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。なお、反応溶液には、上記活性アミノ基を有する重合体以外に、活性プロトンを有する化合物を混入しないのが好ましい。また、重合活性末端側は、イソシアネート基に対して不活性であるのが好ましいため、 Z^1 は、重合停止剤や変性剤等のカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基であるのが好ましい。また、重合開始末端側の変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。

[0080] <ゴム組成物>

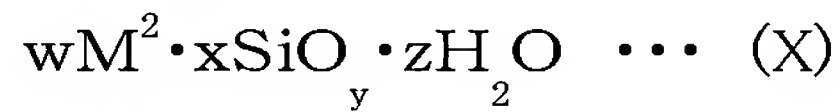
本発明のゴム組成物は、ゴム成分として上述の変性共役ジエン系重合体を含む。ここで、ゴム成分中の該変性共役ジエン系重合体の含有率は、10質量%以上であるのが好ましい。ゴム成分中の変性共役ジエン系重合体の含有率が10質量%未満では、充填剤の分散性を改良する効果が小さく、ゴム組成物の低発熱性を改善する効果が小さい。なお、本発明のゴム組成物において、上記変性共役ジエン系重合体以外のゴム成分としては、天然ゴム(NR)の他、未変性のスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体等を用いることができ、これらの中でも、天然ゴムが好ましい。これらゴム成分は、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いてもよい。

[0081] 本発明のゴム組成物は、架橋剤として硫黄を含むのが好ましく、この場合、該ゴム組成物は、硫黄架橋性となる。ゴム組成物を硫黄で架橋することで、タイヤやベルト等のゴム製品に用いるのに好適な強度をゴム組成物に付与することができる。

[0082] 本発明のゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラック及び／又は無機充填剤を上記ゴム成分100質量部に対して合計10〜100質量部配合してなるのが好ましい。カーボンブラック及び無機充填剤の配合量がゴム成分100質量部に対して合計10質量部未満では、ゴム組成物の破壊特性及び耐摩耗性が低下し、100質量部を超えると、ゴム組成物の作業性が悪化する。ここで、カーボンブラックとしては、FEF, SRF, HAF, ISAF, SAFグレードのものが好ましく、HAF, ISAF, SAFグレードのものが

更に好ましい。

[0083] 上記無機充填剤としては、シリカ及び下記式(X):



(式中、 M^2 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり; w 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1〜5の整数、0〜10の整数、2〜5の整数及び0〜10の整数である)で表される無機化合物が挙げられる。なお、式(X)において、 x 、 z がともに0である場合、該無機化合物は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

[0084] 上記式(X)で表わされる無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3); ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$); ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3]$; 炭酸アルミニウム $[Al_2(CO_3)_3]$ 、水酸化マグネシウム $[Mg(OH)_2]$ 、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム $[Ca(OH)_2]$ 、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム(Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム $[ZrO(OH) \cdot nH_2O]$ 、炭酸ジルコニウム $[Zr(CO_3)_2]$ 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

[0085] 上記無機充填剤の中でも、特にシリカが好ましい。充填剤としてシリカを配合することで、ゴム組成物の湿潤路面での性能を向上させることができる。ここで、シリカとしては、湿式シリカ及び乾式シリカ等が好ましく、湿式シリカが更に好ましい。該シリカの

配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して10〜100質量部の範囲が好ましい。シリカの配合量がゴム成分100質量部に対して10質量部未満では、ゴム組成物の破壊特性及び耐摩耗性が低下し、100質量部を超えると、ゴム組成物の作業性が悪化する。

[0086] 本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、硫黄等の架橋剤、カーボンプラック及びシリカ等の充填剤の他に、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、少なくとも変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

[0087] 本発明のゴム組成物は、タイヤ、ベルト等のゴム製品に使用できる。これらの中でも、本発明のゴム組成物は、タイヤの各種ゴム部材に好適であり、タイヤのトレッドとして特に好適である。

[0088] <実施例>

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0089] <製造実施例1>

(重合開始剤溶液Aの調製)

不活性ガス気流下にて、テフロン(登録商標)撹拌子を備え十分に乾燥した100mLのナス型フラスコに、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン 5.75mmolを加え、テトラヒドロフラン 10mLに溶解させた。次に、該溶液をマグネティックスターラーにて激しく撹拌しながら、n-ブチルリチウム 5.75mmolを滴下した。この溶液にクロロトリメチルシラン 5.75mmolを加え、室温にて30分間撹拌した。生成した固体をPTFEフィルターにて濾別した後、15mLの濾液を十分に乾燥した150mLの耐圧ガラス瓶に仕込み、ゴム栓付王冠にて封栓した。この溶液に、テトラメチルエチレンジアミン 4.23mmol、n-ブチルリチウム 4.23mmolを順次加え、十分に撹拌して、重合開始剤溶液Aを得た。

[0090] (重合体Aの合成)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶

液及びスチレンのシクロヘキサン溶液をブタジエン単量体 60g、スチレン単量体 15g となるように加え、上記重合開始剤溶液A 11.7mLを加えた後、50℃で2.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に微量の塩酸及びBHTを含むイソプロパノール溶液中で再沈殿させた後、常法に従って乾燥して重合体Aを得た。得られた重合体Aの数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)、並びにムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)を下記の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0091] (1) 数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー[GPC:東ソー製HLC-8020、カラム:東ソー製GMH-XL(2本直列)、検出器:示差屈折率計(RI)]で単分散ポリスチレンを基準として、重合体のポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を求め、分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

[0092] (2) ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)

東洋精機社製RLM-01型テスターを用いて、100℃にて重合体のムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)を測定した。

[0093] <製造比較例1>

(重合体Bの合成)

上記重合体Aの合成において、重合開始剤溶液A 11.7mLを添加する代わりに、ヘキサメチレンイミン 0.75mmol、*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi) 0.75mmol及びジテトラヒドロフリルプロパン 0.75mmolを順次加えた他は同様にして、重合体Bを製造した。得られた重合体Bの分析結果を表1に示す。

[0094] <製造比較例2>

(重合体Cの合成)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液をブタジエン単量体 60g、スチレン単量体 15g となるように加え、該溶液にジテトラヒドロフリルプロパン 0.75mmolを加え、更に*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi) 0.75mmolを加えた後、50℃で1.5時間重合反応を行った。こ

の際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、四塩化スズ 0.19mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%) 0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体Cを得た。得られた重合体Cの分析結果を表1に示す。

[0095] <製造比較例3>

(重合体Dの合成)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液をブタジエン単量体 60g、スチレン単量体 15g となるように加え、該溶液にジテトラヒドロフリルプロパン 0.75mmolを加え、更に*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi) 0.75mmolを加えた後、50℃で1.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%) 0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体Dを得た。得られた重合体Dの分析結果を表1に示す。

[0096] <製造実施例2>

(重合体Eの合成)

上記重合体Aの合成において、BHTのイソプロパノール溶液を加える代わりに、四塩化スズ 0.19mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行い、その後、BHTのイソプロパノール溶液を加えた他は同様にして重合体Eを合成した。

[0097] <製造比較例4>

(重合体Fの合成)

上記重合体Bの合成において、BHTのイソプロパノール溶液を加える代わりに、四塩化スズ 0.19mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行い、その後、BHTのイソプロパノール溶液を加えた他は同様にして重合体Fを合成した。

[0098]

表1

	Mn	Mw/Mn	ML ₁₊₄ (100°C)
重合体A	174 × 10 ³	1.20	22
重合体B	195 × 10 ³	1.08	28
重合体C	382 × 10 ³	1.68	80
重合体D	211 × 10 ³	1.04	24
重合体E	319 × 10 ³	1.87	76
重合体F	357 × 10 ³	1.71	74

[0099] 次に、上記重合体A～Fを用いて、表2に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を160°Cで15分間加硫して得た加硫ゴムの低ロス性を下記の方法で測定した。配合1のゴム組成物に対する結果を表3に、配合2のゴム組成物に対する結果を表4に、配合3のゴム組成物に対する結果を表5に示す。

[0100] (3) 低ロス性 (低発熱性)

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、温度50°C、周波数15Hz、歪3%又は10%でtan δを測定し、配合1のゴム組成物については比較例3のゴム組成物のtan δを100として指数表示し、配合2のゴム組成物については比較例7のゴム組成物のtan δを100として指数表示し、配合3のゴム組成物については比較例11のゴム組成物のtan δを100として指数表示した。指数値が小さい程、低発熱性に優れることを示す。

[0101]

表2

(質量部)

	配合1	配合2	配合3
SBR *1	80	80	80
天然ゴム	20	20	20
カーボンブラックHAF	50	27	—
シリカ *2	—	27	55
アロマチックオイル	10	10	10
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤6C *3	1	1	1
シランカップリング剤 *4	—	2.5	5
亜鉛華	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤D-G *5	0.3	0.7	1.4
加硫促進剤DM-P *6	0.5	1.2	2
加硫促進剤NS-P *7	0.5	0.6	0.7
硫黄	1.5	1.5	1.5

[0102] *1 上記製造実施例1〜2及び製造比較例1〜4で製造した重合体A〜F, 使用した重合体の種類を表3〜5に示す.

*2 日本シリカ工業製, ニップシールAQ.

*3 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン, 大内新興化学(株)製, ノクラック6C.

*4 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド, デグサ社製, シランカップリング剤Si69.

*5 N,N'-ジフェニルグアニジン, 三新化学工業(株)製, サンセラーD-G.

*6 ジベンゾチアジリジスルフィド, 大内新興化学(株)製, ノクセラーDM-P.

*7 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド, 大内新興化学(株)製, ノクセラーNS-P.

[0103]

表3

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	比較例4
使用したSBR	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
$\tan \delta$ (3%, 50°C) (指数)	69	87	73	100	54	65

* ゴム組成物の配合は、表2中の配合1(含カーボンブラック)に従う。

[0104]

表4

	実施例3	比較例5	比較例6	比較例7	実施例4	比較例8
使用したSBR	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
$\tan \delta$ (10%, 50°C) (指数)	76	89	81	100	62	74

* ゴム組成物の配合は、表2中の配合2(含カーボンブラック及びシリカ)に従う。

[0105]

表5

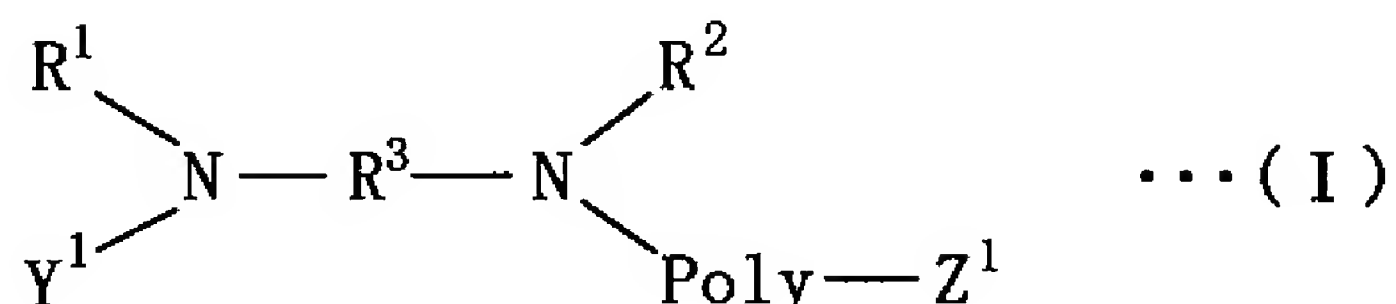
	実施例5	比較例9	比較例10	比較例11	実施例6	比較例12
使用したSBR	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
$\tan \delta$ (10%, 50°C) (指数)	81	97	95	100	78	95

* ゴム組成物の配合は、表2中の配合3(含シリカ)に従う。

[0106] 以上の結果から、本発明の変性共役ジエン系重合体を含む実施例のゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックを用いた配合1、充填剤としてカーボンブラック及びシリカを用いた配合2、充填剤としてシリカを用いた配合3のいずれの配合においても、低発熱性に優れていることが分かる。一方、重合開始末端に環状アミノ基を導入した重合体B、重合活性末端をスズ化合物でカップリングした重合体Cを用いた場合、無変性の重合体Dを用いた場合よりも、低発熱性を改善できるものの、その改善幅が小さかった。本発明の変性重合開始剤と適切な末端変性剤とを組み合わせることにより、更に低発熱性に優れたゴム組成物が得られる。

請求の範囲

- [1] 共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、下記式(I):



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基、置換シリル基又は水素原子であり; R^3 は、炭素数1〜12のアルキレン基又はアリーレン基であるが、活性プロトンをも有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく; Y^1 は、置換シリル基又は水素原子であり;前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^1 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく;Polyは、共役ジエン化合物の単独重合体部分、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体部分であり; Z^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又はこれらがカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基、或いは水素である)で表されることを特徴とする変性共役ジエン系重合体。

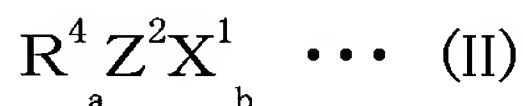
- [2] 前記式(I)において、 R^2 が炭素数1〜20のアルキル基又はアリール基であることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [3] 前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエン又はイソプレンであることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [4] 前記芳香族ビニル化合物がスチレンであることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [5] 前記共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [6] ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ が10〜150であることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [7] 上記式(I)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である変性共役ジエン系重合体をカルバニオン反応性化合物で変性してなり、上記式(I)中の Z^1 がカルバニオ

ン反応性化合物と反応して生成する残基であることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。

- [8] 前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、カルバニオン反応部位としてC=X(ここで、XはO、S又はCである)及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物、或いは、ケイ素原子含有化合物又はスズ原子含有化合物であることを特徴とする請求項7に記載の変性共役ジエン系重合体。

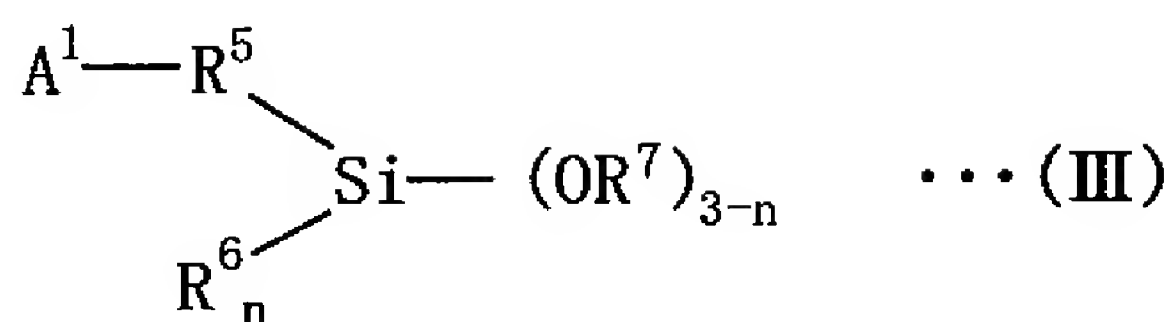
- [9] 前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、4-ピリジルアミド、4-ピリジル-エチレンオキッド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、フェニルイソシアネート、フェニルチオイソシアネート及びジイソシアナートジフェニルメタンからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体。

- [10] 前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、下記式(II):

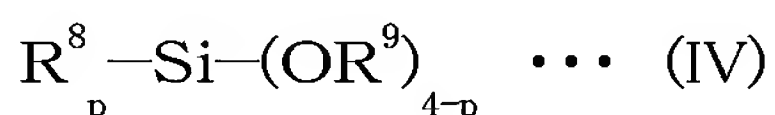


(式中、R⁴は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数6〜20のアリール基及び炭素数7〜20のアラルキル基からなる群から選択され;Z²は、スズ又はケイ素であり;X¹は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり;aは0〜3の整数で、bは1〜4の整数で、但し、a+b=4である)で表されるカップリング剤であることを特徴とする請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体。

- [11] 前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、下記式(III):



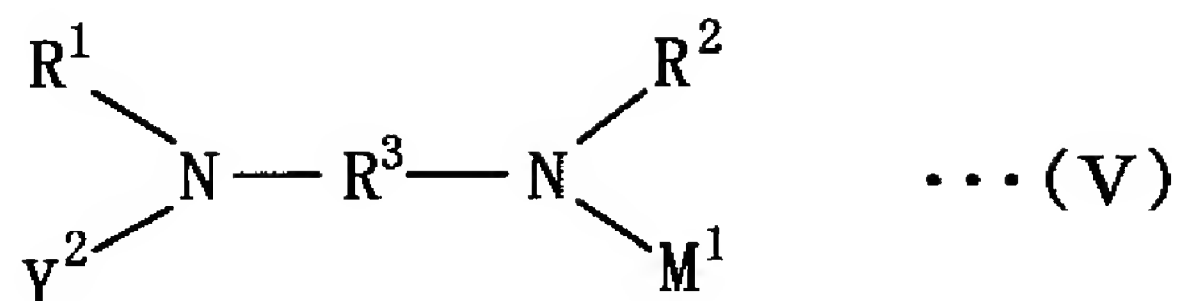
[式中、 A^1 は(チオ)エポキシ、(チオ)イソシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、炭酸ジヒドロカルビルエステル、環状三級アミン、非環状三級アミン、ニトリル、ピリジン、スルフィド、マルチスルフィド、アミンのアルカリ金属化物、アミンのアルカリ土類金属化物、シラザン及びジシラザンの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で; R^5 は単結合又は二価の不活性炭化水素基で; R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭素数1〜20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6〜18の一価の芳香族炭化水素基で; n は0〜2の整数であり; OR^7 が複数ある場合、複数の OR^7 はたがいにより同一でも異なってもよく;また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない]で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物、並びに、下記式(IV):



(式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数1〜20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6〜18の一価の芳香族炭化水素基であり; p は0〜2の整数であり; OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 はたがいにより同一でも異なってもよく;また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体。

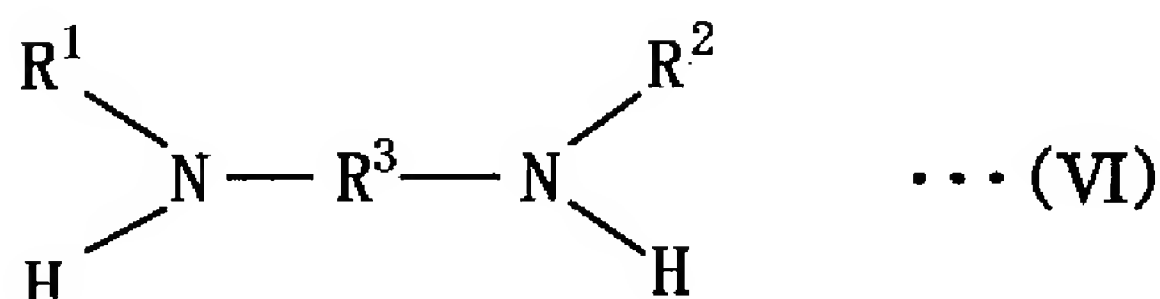
[12] 上記式(I)中の Y^1 が水素原子である変性共役ジエン系重合体を、イソシアネート基を有する化合物及びその縮合物の少なくとも一種で更に変性してなる変性共役ジエン系重合体。

[13] 下記式(V):



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記と同義であり； Y^2 は、置換シリル基であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく； M^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である)で表される重合開始剤。

[14] 下記式(VI)：

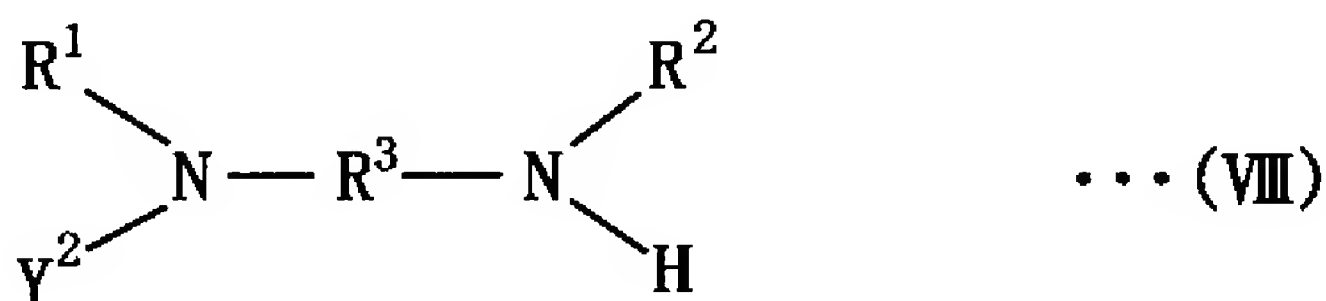


(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1〜20のアルキル基若しくはアリール基、又は水素原子であり； R^3 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい)で表されるジアミン化合物に、下記式(VII)：



(式中、 Y^2 は、上記と同義であり； X^2 は、ハロゲン原子、炭素数1〜20のチオアルキル基、シアノ基及びトリフルオロメチルスルホニル基からなる群から選択される1つである)で表されるシリル化合物を加えて得られる溶液に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて得られる重合開始剤溶液。

[15] (i) 上記式(VI)で表されるジアミン化合物に、上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、下記式(VIII)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させることを特徴とする重合開始剤の製造方法。

[16] 前記式(VII)中の X^2 がハロゲン原子であることを特徴とする請求項15に記載の重合開始剤の製造方法。

[17] (i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、

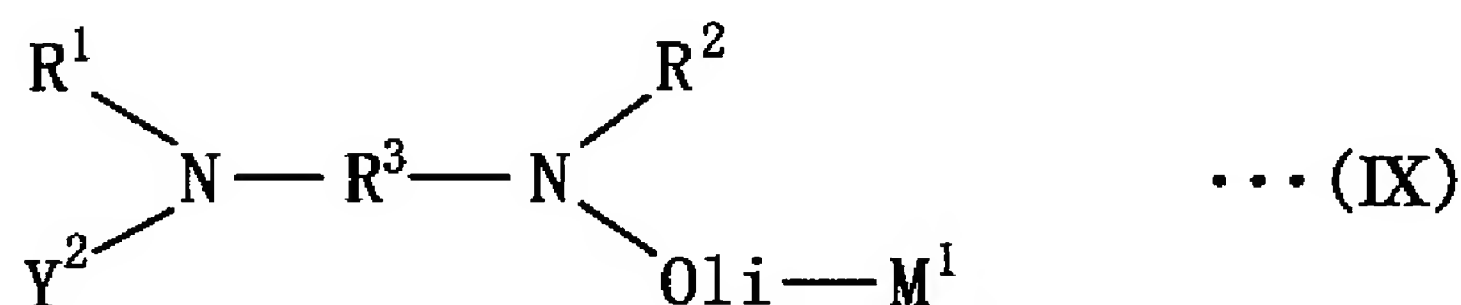
(iii)該重合開始剤を用い、共役ジエン化合物を、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合することを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[18] 請求項14に記載の重合開始剤溶液を用い、共役ジエン化合物を、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合することで得られる変性共役ジエン系重合体。

[19] (i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、

(iii)該重合開始剤を、共役ジエン化合物を含む溶液に加えて下記式(IX):



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y^2 及び M^1 は、上記と同義であり; R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく; Oli は、3〜300個の共役ジエン化合物が重合してなるオリゴマー又はポリマー部分である)で表される低分子量重合体を生成させ、

(iv)該低分子量重合体を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と

芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加えることを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。

- [20] (i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、
- (ii)該シリル化ジアミン化合物を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加え、
- (iii)該溶液に更に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えることを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [21] 請求項1〜12及び18のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体をゴム成分として含むことを特徴とするゴム組成物。
- [22] 前記変性共役ジエン系重合体の含有率がゴム成分中10質量%以上であることを特徴とする請求項21に記載のゴム組成物。
- [23] 硫黄架橋性であることを特徴とする請求項21に記載のゴム組成物。
- [24] 前記ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラック及び／又は無機充填剤を合計10〜100質量部配合してなる請求項21に記載のゴム組成物。
- [25] 前記ゴム成分100質量部に対して、前記無機充填剤としてシリカを10〜100質量部配合してなる請求項24に記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F36/04, 4/06, 8/00, C08L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F4/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-204103 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; Par. Nos. [0014] to [0015], [0029] to [0042]; examples (Family: none)	1-6, 21-25 7-12
Y	JP 61-225230 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 October, 1986 (07.10.86), Claims; page 3, upper right column, line 18 to page 4, upper right column, line 15 & EP 198295 A1 & US 4848511 A	7-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 May, 2005 (06.05.05)

Date of mailing of the international search report

24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004810

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-255838 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 December, 1985 (17.12.85), Claims & DE 3519430 A & GB 2160207 A & FR 2565236 A & US 4742124 A	7, 8, 10
Y	JP 9-208621 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims (Family: none)	7, 8, 11
Y	JP 2-175705 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 July, 1990 (09.07.90), Claims (Family: none)	7, 12
A	JP 6-206920 A (Bridgestone Corp.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims & EP 590490 A1 & CA 2107495 A & US 5332810 A	19
A	WO 2003/033545 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.), 24 April, 2003 (24.04.03), Claims 12, 30 & EP 1436332 A2 & BR 2002013639 A & JP 2005-506404 A & US 2005/090383 A1	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/004810

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This international application involves the following two inventions.

1. Claims 1-12 and 21-25

Subject matters relating to a modified conjugated diene polymer having a specific structure and a composition thereof.

2. Claims 13-20

Subject matters relating to a polymerization initiator having a specific structure, a process for producing the same, and a process for producing a conjugated diene polymer with the same.

As pointed out in Box C, claim 1 is not novel. Therefore, these two invention (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004810

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

groups have no identical or corresponding technical features which show a contribution to the prior art.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F36/04, 4/06, 8/00, C08L15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F 4/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-204103 A (住友ゴム工業株式会社) 2000.07.25, 請求の範囲, 【0014】 - 【0015】, 【0029】 - 【0042】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 21-25 7-12
Y	JP 61-225230 A (日本ゼオン株式会社) 1986.10.07, 請求の範囲, 3 頁右上欄 18 行 - 4 頁右上欄 15 行 & EP 198295 A1 & US 4848511 A	7-9
Y	JP 60-255838 A (日本合成ゴム株式会社) 1985.12.17, 特許請求の 範囲 & DE 3519430 A & GB 2160207 A & FR 2565236 A & US 4742124 A	7, 8, 10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 6 4 0

C (続き) .. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-208621 A (日本ゼオン株式会社) 1997. 08. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 8, 11
Y	JP 2-175705 A (日本合成ゴム株式会社) 1990. 07. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 12
A	JP 6-206920 A (株式会社ブリヂストン) 1994. 07. 26, 特許請求の範囲 & EP 590490 A1 & CA 2107495 A & US 5332810 A	19
A	WO 2003/033545 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 2003. 04. 24, 請求の範囲 12, 30 & EP 1436332 A2 & BR 2002013639 A & JP 2005-506404 A & US 2005/090383 A1	1-25

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

この国際出願には、次の2つの発明が含まれている。

1. 請求の範囲 1-12, 21-25

特定の構造を有する変性共役ジエン重合体及びその組成物に関する。

2. 請求の範囲 13-20

特定の構造を有する重合開始剤、その製造方法、それを用いた共役ジエン重合体の製造方法に関する。

C欄で指摘するように、請求の範囲1は新規でないから、上記2つの発明群の間に、先行技術に対して貢献を示す、同一の又は対応する技術的特徴はない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。